

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 19920070153663

UDC _____

厦门大学

博士学位论文

电液动力耦合脉冲式单股射流
的喷射规律

Jetting Behaviors of Pulsated Single-Jet Based on
Electrohydrodynamics

徐磊

指导教师姓名: 孙道恒教授

专业名称: 机械电子工程

论文提交日期: 2010年7月

论文答辩时间: 2010年9月

学位授予日期: 2010年 月

答辩委员会主席: _____

评阅人: _____

2010年7月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为(电液动力耦合驱动高精度微喷印关键技术)课题的研究成果,获得(孙道恒教授)课题组经费或实验室的资助,在(非硅微纳米系统制造技术研究所)实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ）1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ☒ ）2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘 要

基于电液动力学（EHD）原理的脉冲喷射是一种新型的按需喷印方式，它是在脉冲电场力的作用下，诱使喷嘴中的溶液形成锥射流形态进行喷射。这种脉冲喷射方式可将各种功能性材料直接喷射到不同性质的收集板上，实现无掩膜图案化，正成为柔性电子领域中潜在的加工方法。与传统的喷印技术相比，脉冲式电液动力耦合喷印技术可喷出较高粘度的溶液，并且其射流直径远小于喷嘴尺寸。

为了将脉冲式电液动力耦合喷印技术应用于功能材料的直写中，并实现溶液喷射的有效控制，本文讨论直写技术使用的单股射流模式，阐述近场脉冲式单股射流的喷射条件，研究空芯喷嘴与有芯喷嘴中单股射流喷射频率与沉积微滴尺寸的分布。

通过实验考察溶液与收集板特性对脉冲喷射方式的影响，并分析溶液喷射前悬滴表面力与体积力的分布，可建立脉冲式单股射流的喷射条件，即：当悬滴表面存在较大的切向电场力与较小的法向电场力时，悬滴表面层流体会产生切向流动，此时溶液以单股射流方式喷射。实验表明，在近场中使用空芯喷嘴结构，当粘度 $\eta = 5\sim 100\text{mPa}\cdot\text{s}$ 、表面张力 $\gamma = 40\sim 70\text{mN/m}$ 、导电率 $\kappa_{\text{liq}} < 0.1\text{S/m}$ 时，PEO 溶液可在高导电率收集板（ $\kappa_{\text{sub}} > 10^{-8}\text{S/m}$ ）上实现脉冲式单股射流。

同时，通过在空芯喷嘴与有芯喷嘴中进行的大量脉冲喷射实验，揭示了电压脉冲、电极结构、溶液特性等对单股射流喷射频率与沉积微滴尺寸的影响，发现了脉冲式单股射流的喷射规律，即：溶液喷射频率 f_{liq} 是电压频率的 $1/N$ ，且当溶液在收集板上的运动行为主要为沉积现象时，所获得的微滴接触直径 d_{drop} 存在尺度关系 $d_{\text{drop}} \sim (Q/f_{\text{liq}})^{1/3}$ ，其中， Q 为供液速度。实验显示，在空芯喷嘴（喷管内径 $d_0 = 100\mu\text{m}$ ）中，PEO 溶液在硅收集板上沉积的液滴直径为 $d_{\text{drop}} \sim 100\mu\text{m}$ ；而在有芯喷嘴（喷管内径 $d_0 = 260\mu\text{m}$ 、针芯柱径 $d_{\text{ndl}} = 200\mu\text{m}$ 、针尖曲率半径 $r_{\text{tip}} = 10\mu\text{m}$ ）中，PEO 溶液在硅收集板上沉积的液滴直径可达到 $d_{\text{drop}} \sim 10\mu\text{m}$ 。

另外，实验结果也表明，减小喷管直径、提高供液速度、降低溶液粘度/表面张力/导电率可以提高溶液的喷射频率。并且，在有芯喷嘴中使溶液喷射的有效电场作用下，喷管至收集板距离的增加、电压频率的提高、电压幅值的降低、脉冲占空比的减小，有利于溶液在悬滴前端发生喷射，从而使溶液喷射更容易实现与电压脉冲的同步。但是在空芯喷嘴中，上述参数对溶液喷射的影响趋势是相反的。

本文的研究结果有助于实现脉冲式电液动力耦合喷印的精确控制、提高其定位精度与

尺寸精度，并为溶液改性、收集板改性及电压参数调节提供有益的参考作用。

关键词：EHD 喷印；脉冲喷射；单股射流；喷射频率；液滴直径

厦门大学博硕士论文摘要库

Abstract

The pulsated ejection technology based on electrohydrodynamics (EHD) is a way to jet printing on demand. The polymeric solution at the outlet of a nozzle is induced by an electrostatic force and emitted in cone-jet. EHD printing, a potential process in the production of flexible electronics, may directly deposit a variety of materials onto collectors with different properties and realize a maskless and functioned pattern. In comparison with the conventional jet printing, EHD printing may also deposit the polymeric solution with a higher viscosity and issue a jet stream with a diameter far less than the nozzle caliber.

Focusing on the precise control and reliable operation of pulsated ejection, this work studies the favorable single-jet mode in direct writing of functional materials. It analyzes the mechanical condition for the formation of single-jet in near field and discusses the jetting behaviors, i.e. the distributions of ejection frequency and deposited droplet size, of the polymeric solutions out of hole-type and pole-type nozzles.

The mechanical condition is determined to form the single-jet, mathematical models are set up for normal and tangent surface stresses on liquid pendant at the outlet of a nozzle. It is demonstrated that the liquid pendant issues the single-jet as the tangent electric force exceeds the tangent viscous force and the normal electric force is less than the normal viscous and surface tension forces. In near field, the single-jet may be emitted from a hole-type nozzle to a collector with an electrical conductivity more than 10^{-8} S/m, when poly(ethylene oxide) (PEO) solution has a viscosity in the range of 5~100 mPa·s, a surface tension constant in the range of 40~70 mN/m, and an electrical conductivity less than 0.1 S/m.

The jetting behaviors of the pulsated pendant are concluded in agreement with massive experiments under the effects of applied voltage, electrode configuration, and polymeric solution. When the deposition is a dominant hydrodynamic phenomenon for PEO solutions on the collector, the applied voltage frequency is a multiple of the solution ejection frequency, f_{liq} , and the contact diameter of deposited droplets, d_{drop} , scales as $(Q/f_{\text{liq}})^{1/3}$, where Q is the polymeric solution flow rate. Furthermore, on a silicon collector, PEO solution may deposit a droplet with $d_{\text{drop}} \sim 100 \mu\text{m}$ from a hole-type nozzle with a caliber of $100 \mu\text{m}$ and one with $d_{\text{drop}} \sim 10 \mu\text{m}$ from

a pole-type nozzle with a caliber of 260 μm , a needle diameter of 200 μm , and a tip curvature radius of 10 μm .

Experimentally and analytically, the solution ejection frequency increases as the viscosity, electrical conductivity, or surface tension of the polymeric solution lowers, the nozzle caliber decreases, and the solution flow rate increases. Under an effectively applied voltage, which enables the solution to eject, on the other hand, the ejection frequency of polymeric solution out of a pole-type nozzle is apt to keep up with applied voltage frequency, as the nozzle-to-collector distance extends, applied voltage frequency increases, applied voltage amplitude decreases, and/or duty cycle ratio lowers. Nevertheless, opposite effects of nozzle-to-collector distance and applied voltage on solution ejection frequency are made between hole-type nozzle and pole-type nozzle.

The results are helpful for precise control of pulsated EHD printing and improvement of locating accuracy. They also provide instructions for the adjustment of applied voltage and modifications of the solution and collector.

Keywords: Electrohydrodynamic printing; pulsated ejection; single-jet; ejection frequency; droplet diameter.

目 录	
摘要	I
Abstract	III
第一章 绪论	1
1.1 传统的喷印技术	1
1.1.1 连续喷印	1
1.1.2 热气泡式喷印	2
1.1.3 压电式喷印	2
1.1.4 静电式喷印	3
1.1.5 声波式喷印	4
1.2 电液动力耦合喷印	4
1.2.1 喷印原理	4
1.2.2 液面形状与喷射模式	5
1.2.3 研究现状	7
1.2.4 应用	10
1.3 脉冲式电液动力耦合喷印	11
1.4 本文的主要研究内容	14
第二章 实验设备与参数检测	15
2.1 实验系统	15
2.2 喷嘴结构	16
2.3 微电流的检测	17
2.4 溶液特性的检测	19
2.5 收集板特性的检测	19
2.6 沉积液滴的检测	20
2.7 小结	21
第三章 脉冲式单股射流喷射条件	22

3.1 脉冲喷射方式的实验	22
3.1.1 收集板对脉冲喷射方式的影响	22
3.1.2 溶液粘度/浓度对脉冲喷射方式的影响	27
3.1.3 溶液表面张力对脉冲喷射方式的影响	29
3.1.4 溶液导电率对脉冲喷射方式的影响	32
3.2 脉冲喷射方式	34
3.3 表面力分量的计算	36
3.3.1 电场力	36
3.3.2 粘性应力	37
3.3.3 表面张力引起的压力差	39
3.4 空间电场分析	40
3.4.1 法向电场	40
3.4.2 切向电场	45
3.5 单股射流的产生条件	49
3.6 小结	51
第四章 空芯喷嘴单股射流的喷射规律	53
4.1 空芯喷嘴单股射流的脉冲喷射实验	53
4.1.1 电压幅值对喷射频率与微滴尺寸的影响	53
4.1.2 电压频率对喷射频率与微滴尺寸的影响	55
4.1.3 电压脉冲占空比对喷射频率与微滴尺寸的影响	58
4.1.4 供液速度对喷射频率与微滴尺寸的影响	60
4.1.5 溶液粘度/浓度对喷射频率的影响	63
4.1.6 溶液导电率对喷射频率的影响	65
4.1.7 溶液表面张力对喷射频率的影响	67
4.1.8 喷嘴至收集板间距对喷射频率的影响	69
4.1.9 喷嘴直径对喷射频率的影响	71
4.2 脉冲喷射的分频特性	73
4.2.1 溶液喷射频率	73
4.2.2 最大喷射频率的估算	76
4.3 脉冲射流的速度估算	78

4.4 沉积微滴的尺度关系	81
4.5 小结	84
第五章 有芯喷嘴单股射流的喷射规律	85
5.1 有芯喷嘴单股射流的脉冲喷射实验	85
5.1.1 脉冲占空比对喷射的影响	85
5.1.2 电压频率对喷射频率与微滴尺寸的影响	88
5.1.3 电压幅值对喷射频率与微滴尺寸的影响	92
5.1.4 针芯伸出长度对喷射频率的影响	93
5.1.5 喷管直径对喷射频率的影响	96
5.1.6 喷管至收集板距离对喷射频率的影响	98
5.1.7 溶液表面张力对喷射频率的影响	101
5.1.8 溶液粘度对喷射频率的影响	103
5.1.9 供液速度对喷射频率与微滴尺寸的影响	105
5.2 有芯喷嘴结构的电场分析	107
5.3 针芯表面的切应力分析	115
5.4 针芯对溶液喷射的影响	116
5.4.1 降低最大喷射电压	116
5.4.2 引导溶液定向喷射	117
5.4.3 抑制悬滴前端溶液流动	118
5.5 小结	120
第六章 结论与展望	121
6.1 研究总结	121
6.2 工作展望	122
参考文献	124
攻读博士学位期间取得的科研成果	142
致谢	144

第一章 绪论

随着喷印技术的发展,尤其是大量可溶性有机材料的出现,使得喷印技术的应用不再局限于传统的印刷领域,而在微电子制造方面也发挥了独特的作用,如无源电子元件^[1]、薄膜晶体管^[2,3]、射频识别系统^[4-6]、基本功能电路^[7-10]、显示器件^[11-13]、化学传感器^[14]、生物工程^[15]等。由于喷印方式属于加成工艺,使用这种方法制作微机电(MEMS)器件,能够实现无掩膜光刻工艺^[16],简化微器件的生产工艺、降低其生产成本,因而许多研究人员进行了积极探索。喷印技术能够喷射各种不同的功能性材料,如:

- (1) 导电性纳米颗粒溶液: 银^[17-21]、铜^[22]、金^[23] 等;
- (2) 可溶性的有机导电溶液: PEDOT/PSS^[24,25]、SPANi^[26] 等;
- (3) 可溶性的有机半导体材料: P3HT^[27]、DH4T^[28]、P3OT^[29]、NTCDA^[30] 等;
- (4) 有机绝缘材料: PI^[31]、PVP^[32] 等。

然而,传统的喷印技术要求溶液粘度较低($<20\text{mPa}\cdot\text{s}$ ^[33]),以便于溶液能够分裂成液滴喷射。基于电液动力学原理的电液动力耦合喷印不仅能够喷射粘度很高的溶液,而且其射流直径远小于喷嘴尺寸,因此喷嘴不易堵塞。它克服了传统喷印技术的不足,被认为是一种较为理想的、潜在的无掩膜图形化喷印方法。

1.1 传统的喷印技术

喷印是一种将液体由喷嘴直接喷射到介质表面特定位置以形成图形的技术。根据液体的喷射方式不同,传统的喷印有连续喷印与按需喷印(DoD)两种模式。连续喷印主要应用于高速图形化领域,如织物印花、标签打印等;按需喷印则用于要求液滴尺寸小、分辨率高的场合。按需喷印由于没有复杂的液滴充电、偏转及循环系统,在现代生活中获得了广泛的应用。根据液滴的形成机制,按需喷印又可以分为:热气泡式、压电式、静电式、声波式。其中,热气泡式和压电式最为常见。

1.1.1 连续喷印

连续喷印是通过施加压力波到喷嘴,使液流分裂成液滴喷出^[34]。液滴在通过主静电场时进行选择性充电,未充电的液滴能够通过次级电场射入循环槽,而带电液滴则在次

级电场中受电场作用发生偏转射向基底形成图形，其原理如图 1-1 所示。连续喷印的主要优点是高速喷射，能够应用于喷嘴与基底间距离较长的场合，而溶液的连续喷射有助于防止喷嘴的堵塞。

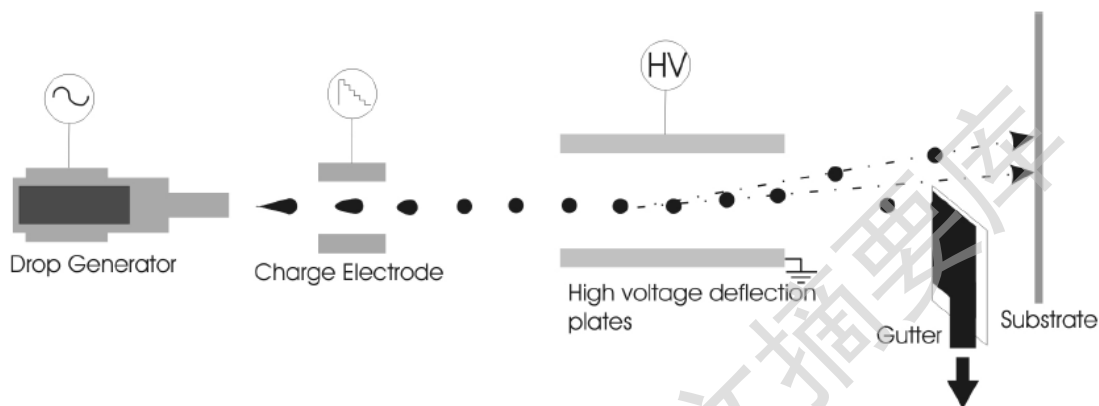


图 1-1 连续喷印示意图^[34]

1.1.2 热气泡式喷印

热气泡式喷印过程如图 1-2 所示，它是通过液腔基底上的电加热元件，在很短的时间内将液体急速加热到 300°C ^[35]。由于温度上升迅速，热量扩散一般不会超过 $0.1\mu\text{m}$ ^[36]。而高温使喷嘴底部的液体气化并形成气泡，该蒸汽膜将液体和加热元件隔离，避免将喷嘴内全部墨水加热。加热信号消失后，加热陶瓷表面开始降温，但残留余热仍促使气泡迅速膨胀，由此产生的压力压迫墨滴克服表面张力的作用喷出喷嘴^[37]。随着温度下降，气泡开始收缩，后端的液体在喷嘴毛细管力的作用下与墨滴分离，于是完成一个喷墨的过程。

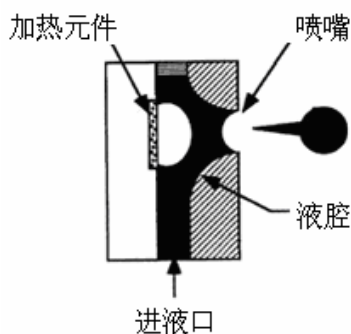


图 1-2 热气泡式喷印头结构图^[35]

1.1.3 压电式喷印

压电式喷印是利用压电陶瓷在电压作用下发生形变的原理，将压电陶瓷置于液腔基底

的膜片后，当电压施加到压电陶瓷上，压电陶瓷随之产生机械震动^[38,39]，震动以声波的形式传播到喷嘴尖端，声波的正压能使喷嘴尖端的液体加速，如图 1-3 所示。此时，惯性力克服表面张力作用，使液流分裂成液滴喷出。而声波的负压会使喷嘴内部形成局部真空，并从进液系统中吸入液体，为下次喷射做准备。

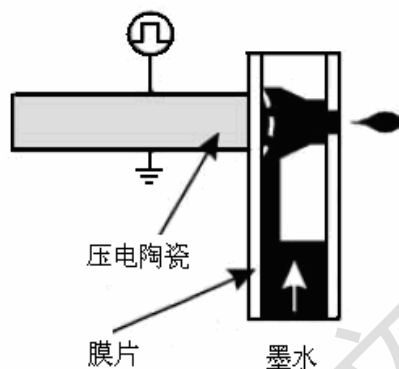


图 1-3 压电式喷印头单元结构图^[38]

1.1.4 静电式喷印

静电式喷印头结构如图 1-4 所示，它是通过静电力的作用改变腔室的容积实现液体的喷射^[40]。当电压施加到电极与压力膜片之间时，受静电力的作用，压力膜片发生变形，使腔室体积变大，并从墨水池中吸入液体。而当电压移除后，在压力膜片自身回弹力的作用下，腔室缩小并压缩液体，使液体喷出。

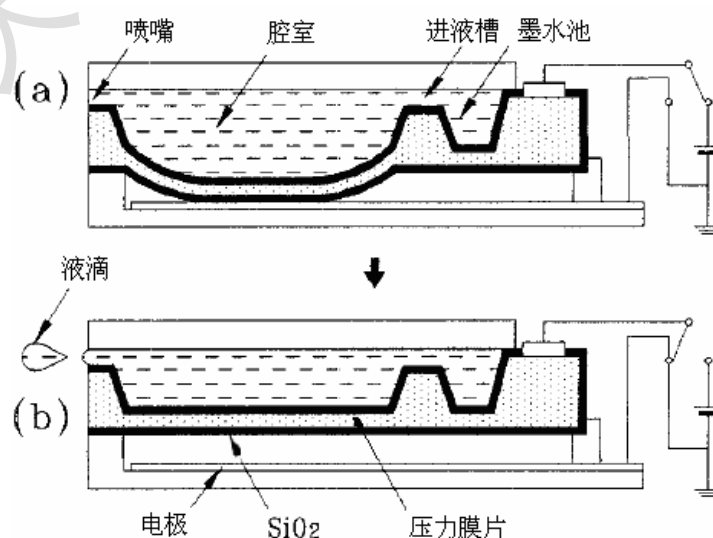


图 1-4 静电式喷印原理示意图^[40]

1.1.5 声波式喷印

声波式喷印是通过聚焦声脉冲群、利用超声波的辐射能将液体由表面喷出，其结构如图 1-5 所示^[41]。电极位于声能转换器与透镜基底之间，超声波由声能转换器发射，透过基底到达聚焦透镜。透镜的焦点位于喷嘴处，声波经过聚焦后，能够将喷嘴处液体分离并喷射。

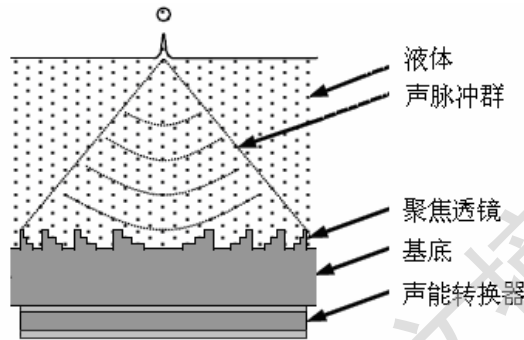


图 1-5 声波式喷印原理图^[41]

在上述多种传统喷印方式中，声波式喷印技术由于声波强烈搅动液体，液面难以保持平衡，使得液滴不能稳定地喷射，因而很少被使用^[42]。其它喷印方式则都是依靠液腔的变形，将液体挤压出喷嘴而实现喷射。但是当液体粘度较高时，有限的挤压变形产生的挤压力难以克服液体的粘滞力作用，因而无法有效地将液流断裂并形成液滴喷射。在传统的喷印方式中，一般要求溶液的粘度不能高于 $20\text{mPa}\cdot\text{s}$ ^[43, 44]。

1.2 电液动力耦合喷印

电液动力耦合喷印，通常被称为 EHD (Electrohydrodynamic) 喷印。与传统的、由液腔内部提供驱动力的喷印方式不同，基于电液动力学耦合作用原理的静电喷印是由外部提供静电力，并诱使液体射出。在直流高压作用下，EHD 喷印能够喷出高粘度 ($\sim 15000\text{mPa}\cdot\text{s}$) 的溶液形成微滴或连续线，微滴的直径一般为微米级^[45]，而连续线的直径则能达到纳米级^[46]，因而被认为是一种能够替代传统喷印技术、直接应用于柔性电子领域的喷印方式。

1.2.1 喷印原理

EHD 喷印装置主要包括高压电源、喷头、收集板等。溶液或熔融态材料由注射泵推动，并在喷嘴末端形成悬滴。高电势差作用于喷嘴与收集板之间，自由电荷通过喷嘴注入溶液，

这些载流子在电场作用下向相反极性的收集板运动。当电场作用时，喷嘴处的悬滴被外部电场力拉伸^[47]。在电压达到某个临界值后，电场力能够克服液体表面张力等的作用，使液面进一步变形并喷射^[48]。

由于大部分溶液是由有机溶剂与聚合物配制而成，因而溶液中载流子迁移率较低。溶液未喷射时，少量电荷需要一定的时间才能经溶液、空气介质运动到收集板上；而溶液形成射流喷出后，此时射流中携带着大量电荷直接喷射到收集板上。当射流沉积到收集板后，溶液中的溶剂得到充分挥发，最终以微滴或连续线的形式出现。其中，连续线沉积方式已经成为一种精细聚合物纤维的制造技术，该技术又称为电纺丝（Electrospinning）。

EHD 喷印的实质是喷嘴处的悬滴在静电力诱导下产生运动，悬滴表面受到的电场力对悬滴的喷射方式起着关键性的作用。当电场力克服其它力的作用时，悬滴由球冠形伸长为双曲面形，甚至锥形。在表面电荷梯度的作用下，悬滴表面层的流体流动，并形成射流喷出^[49]。射流在电场力与机械力的作用下，可以分裂成微滴^[50]。

1.2.2 液面形状与喷射模式

悬滴表面在电场力的作用下是变化的。Taylor^[51]在使用水为溶液的试验中发现，电场作用下的悬滴会产生变形而成为锥形（后被称为泰勒锥），其半锥角近似为 49.3° 。但在 Reznik 等^[52]进行的 PEO 溶液试验以及相关仿真分析中发现，泰勒锥的半锥角约为 30° 。同时，Reznik 等根据电场强弱对悬滴的状态进行了分类：当电场较弱时，电场力与粘滞力等力平衡，悬滴处于静态；当电场较强时，电场力克服了粘滞力等阻力的作用，射流在泰勒锥尖端开始产生，射流处于准静态。Margean 等^[53]通过快速的定时图像采集发现，射流表面形状的变化过程一般可分为：积累、锥形成、射流、松弛四个阶段，如图 1-6 所示。

Shiryaeva 等^[54]基于特征时间常数对喷射模式进行了分类，然而有很多的喷射现象难以归入其中。这是因为液体的喷射过程不仅受液体的物理特性影响，而且受喷嘴、供液速

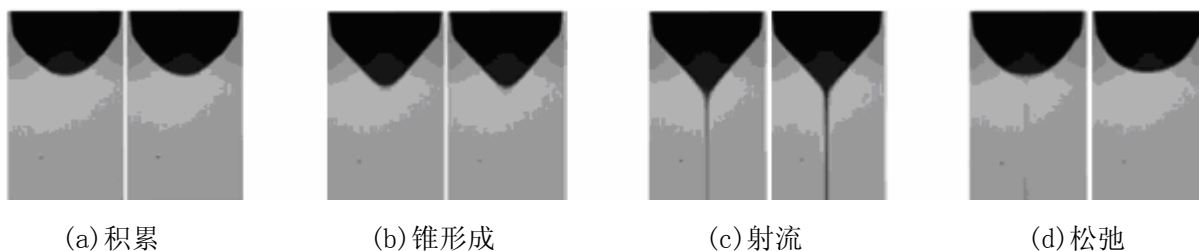


图 1-6 喷射过程中的液面形状^[53]

度、电压、收集板等影响，因而很难确定不同喷射模式下的具体要求。Zeleny^[55] 则最早在 1917 年首先对喷射液面的脉动现象进行了观察，并将喷射模式分为：滴落、纺锤体、锥射流、多射流。而 Jaworek 与 Krupa^[56] 进一步对喷射模式进行了详细分类（图 1-7），并根据喷嘴处液面的几何形状将模式分为：液滴（drop）、纺锤体（spindle）、射流（jet）。前两种是液体在喷嘴处能够直接分裂并喷射，又可分为：滴落、微滴落、单纺锤体、多纺锤体、液面分叉。射流是指液体以连续流方式由喷嘴射出，射流包括：锥射流、螺旋流、摆动流、多射流、分叉流。

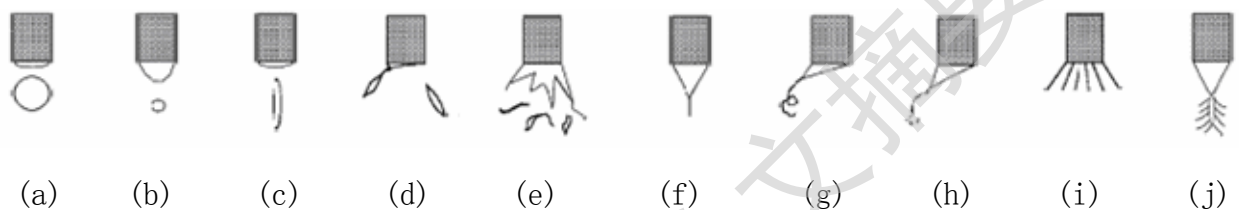


图 1-7 各种喷射模式^[56]

- (a) 滴落 (b) 微滴落 (c) 单纺锤体 (d) 多纺锤体 (e) 液面分叉
(f) 锥射流 (g) 螺旋流 (h) 摆动流 (i) 多射流 (j) 分叉流

Juraschek 与 Rollgen^[57] 使用 $H_2O/MeOH$ 溶液进行实验，通过检测其喷射电流，将溶液在不同电压作用下的喷射模式分为：轴向低频脉动喷射、轴向高频脉动喷射、轴向连续喷射及非轴向多股喷射。其中，轴向低频/高频脉动喷射属于周期性的单股流喷射方式，它们是由于供液速度与喷射速度间的不平衡引起的（图 1-8）。当作用电压较小时，溶液的供需不平衡发生在泰勒锥基部，整个泰勒锥体内的液体将完全喷出，悬滴体积收缩，低频脉动（ $\sim 10Hz$ ）喷射现象出现。当作用电压较大时，溶液的供需不平衡会在泰勒锥尖端发生，即仅有锥尖的体积发生变化，此时高频脉动（ $\sim 1kHz$ ）喷射发生。如果持续调高作用电压，则单股连续流与分叉流产生。

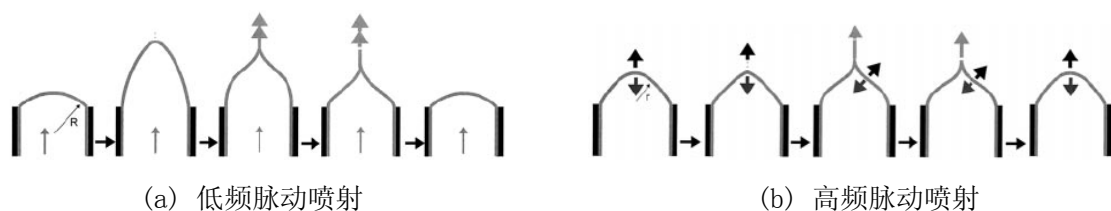


图 1-8 低频脉动喷射与高频脉动喷射^[57]

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库